

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

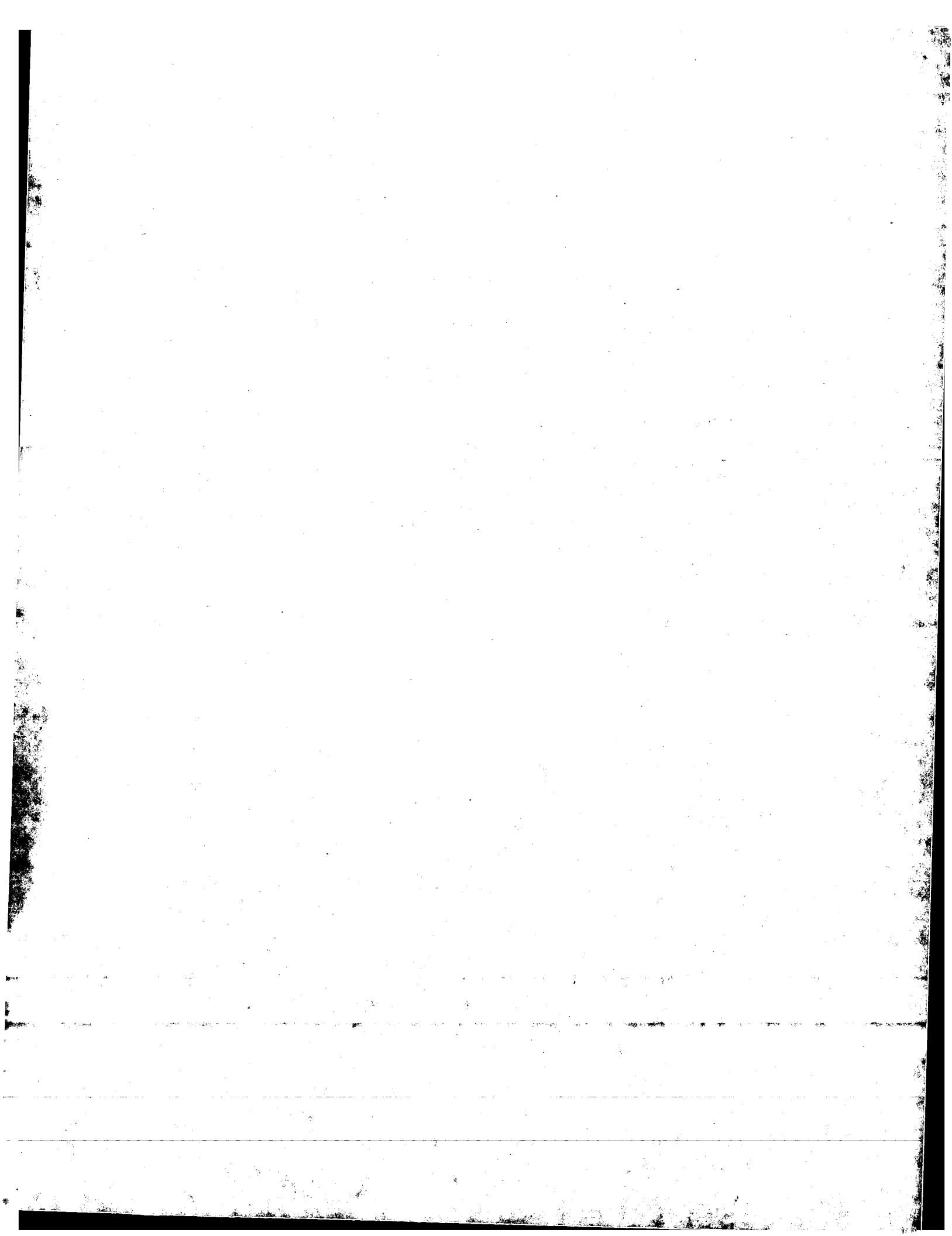
Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
19. Dezember 2002 (19.12.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/101144 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: D21H 17/72, (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/05900 (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum: 29. Mai 2002 (29.05.2002) (82) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(25) Einreichungssprache: Deutsch (83) Bestimmungsstaaten (regional): DE, AT, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR, TJ, TM, ZA, ZW.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(30) Angaben zur Priorität: 101 27 829.2 11. Juni 2001 (11.06.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KRÜGER, Ellen [DE/DE]; Autharistrasse 12, 67166 Otterstadt (DE). WENDKER, Martin [DE/DE]; Burkhardstrasse 9, 67549 Worms (DE). FRENZEL, Stefan [DE/DE]; T 6.31/32, 68161 Mannheim (DE). BÖTTCHER, Claus [DE/DE]; Im Reichert 6, 67245 Lambsheim (DE).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.



WO 02/101144 A1

(54) Title: WET-STRENGTH FINISHING AGENTS FOR PAPER

(54) Bezeichnung: NASSFESTAUSRÜSTUNGSMITTEL FÜR PAPIER

(57) Abstract: The invention relates to wet-strength finishing agents for paper, containing a) between 1 and 99.9 wt. % of a water-soluble polyamidoamine which is cross-linked with an epihalohydrin, and b) between 0.1 and 20 wt. % of at least one other cationic polymer. The invention also relates to a method for producing paper having increased wet-strength, and to the use of said wet-strength finishing agents as additives to the paper stock during the production of paper.

(57) Zusammenfassung: Naßfestaurüstungsmittel für Papier, die Mischungen aus a) 1 bis 99,9 Gew.-% eines wasserlöslichen, mit einem Epihalohydrin vernetzten Polyamidoamins und b) 0,1 bis 20 Gew.-% mindestens eines anderen kationischen Polymers enthalten, Verfahren zur Herstellung von Papier mit verbesserten Naßfestigkeit und Verwendung der Naßfestaurüstungsmittel als Zusatz zum Papierstoff bei der Herstellung von Papier.

Naßfestausrüstungsmittel für Papier

Beschreibung

Die Erfindung betrifft Naßfestausrüstungsmittel für Papier und ein Verfahren zur Herstellung von naßfest ausgerüstetem Papier.

Aus der US-A-2,926,154 sind wasserlösliche Reaktionsprodukte aus einem Epihalohydrin und Polyamidoaminen bekannt. Die Reaktionsprodukte werden bei der Papierherstellung zum Papierstoff als Naßverfestigungsmittel zugesetzt.

Aus der WO-A-98/32798 ist eine Polymerkombination bekannt, die durch Vernetzen einer Polymermischung aus einem Polyamidoamin und einem Vinylaminpolymer mit einem Epihalohydrin hergestellt wird. Solche Reaktionsprodukte werden bei der Herstellung von Papier dem Papierstoff zugesetzt, um die Trocken- und Naßfestigkeit von Papier zu erhöhen.

Aus der US-A-4,880,497 sind Vinylamineinheiten enthaltende Copolymerisate bekannt, die durch Hydrolyse von Copolymerisaten aus N-Vinylformamid und anderen ethylenisch ungesättigten Monomeren hergestellt werden. Die Vinylamineinheiten enthaltenden Copolymerisate werden bei der Papierherstellung dem Papierstoff zur Erhöhung der Trocken- und Naßfestigkeit von Papier zugesetzt.

Die Reaktionsprodukte, die bei der Umsetzung von Epihalohydinen mit Aminogruppen enthaltenden Verbindungen entstehen, haben den Nachteil, daß sie größere Mengen an chlorhaltigen Nebenprodukten aufweisen.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, gegenüber dem bekannten Stand der Technik verbesserte Naßfestausrüstungsmittel für Papier zur Verfügung zu stellen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit Naßfestausrüstungsmittel für Papier, die Mischungen aus

- (a) 1 bis 99,9 Gew.-% eines wasserlöslichen, mit einem Epihalohydrin vernetzten Polyamidoamins und
- (b) 0,1 bis 20 Gew.-% mindestens eines anderen kationischen Polymers

enthalten.

2

Die Naßfestausrüstungsmittel enthalten beispielsweise als Komponente (b) mindestens ein kationisches Polymer aus der Gruppe der

- Vinylamineinheiten enthaltenden Polymerisate,
- unvernetzten Polyethylenimine
- 5 - vernetzten Polyethylenimine
- Polydiallydimethylammoniumhalogenide
- wasserlöslichen unvernetzten Polyamidoamine
- kationischen Polyacrylamide und/oder
- Dicyandiamid-Formaldehyd-Kondensate.

10

Besonders bevorzugt sind solche Naßfestausrüstungsmittel, die

- (a) ein wasserlösliches, mit Epichlorhydrin vernetztes Polyamidoamin und
- 15 (b) ein zu 1 bis 100 Mol-% hydrolysiertes Polyvinylformamid, ein Polyethylenimin und/oder ein Dicyandiamid-Formaldehyd-Kondensat

enthalten.

20

Gegenstand der Erfindung ist außerdem ein Verfahren zur Herstellung von Papier durch Entwässern eines Papierstoffs in Gegenwart eines Naßfestausrüstungsmittels, wobei man als Naßfestausrüstungsmittel Mischungen aus

25

- (a) 1 bis 99,9 Gew.-% eines wasserlöslichen, mit einem Epihalohydrin vernetzten Polyamidoamins und
- (b) 0,1 bis 20 Gew.-% mindestens eines anderen kationischen Polymers

30

einsetzt. Bei diesem Verfahren zur Herstellung von Papier dosiert man zum Papierstoff zunächst (a) ein wasserlösliches, mit Epihalohydrin vernetztes Polyamidoamin und anschließend (b) mindestens ein anderes kationisches Polymer. Ebenso ist es möglich, 35 die Reihenfolge der Zugabe der Komponenten (a) und (b) zum Papierstoff umzukehren oder die Komponenten (a) und (b) gleichzeitig zu dosieren, wobei die Komponenten (a) : (b) jeweils im Gewichtsverhältnis 1 bis 99,9 zu 0,1 bis 20 eingesetzt werden.

40 Gegenstand der Erfindung ist weiterhin die Verwendung der oben beschriebenen Naßfestausrüstungsmittel bei der Herstellung von Papier als Zusatz zum Papierstoff vor der Blattbildung in Mengen von 0,1 bis 4 Gew.-%, bezogen auf trockenen Faserstoff.

45 Als Komponente (a) der erfindungsgemäßen Naßfestausrüstungsmittel für Papier kommen wasserlösliche, mit einem Epihalohydrin vernetzte Polyamidoamine in Betracht. Polyamidoamine werden

beispielsweise durch Kondensation von Dicarbonsäuren mit Polyalkylenpolyaminen hergestellt, vgl. US-A-2,926,154 und WO-A-98/32798. Pro Mol Dicarbonsäure verwendet man beispielsweise 0,8 bis 1,4 Mol eines Polyalkylenpolyamins.

5

Bei der Herstellung der Polyamidoamine werden vorzugsweise aliphatische Dicarbonsäuren mit 2 bis 10 C-Atomen eingesetzt, z.B. Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Maleinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Azelainsäure und Laurinsäure. Bevorzugt ver-
10 wendete Dicarbonsäuren sind Adipinsäure und Glutarsäure.

Beispiele für Polyalkylenpolyamine sind Diethylentriamin, Tri-propylentetramin, Tetraethylenpentamin, Methyl-bis-(3-amino-propyl)amin, Diaminopropylethylendiamin, Bis-Aminopropylethylen-
15 diamin und Aminopropylethylendiamin.

Die Kondensation der Dicarbonsäuren mit den Polyalkylenpolyaminen erfolgt bei höheren Temperaturen, z. B. bei 110 bis 220°C. Das bei der Kondensation entstehende Wasser wird aus dem Reaktionsgemisch
20 abdestilliert. Die Kondensation kann gegebenenfalls auch in Gegenwart von Lactonen oder Lactamen von Carbonsäuren mit 4 bis 8 C-Atomen vorgenommen werden. Die Umsetzung mit Epihalohydrinen, vorzugsweise Epichlorhydrin, erfolgt in wäßriger Lösung bei Temperaturen von z.B. 20 bis 100°C, vorzugsweise 30 bis 80°C. Die Re-
25 aktion der Polyamidoamine mit Epihalohydrinen wird nur so weit geführt, daß die entstehenden Reaktionsprodukte in Wasser gelöst bleiben. Sobald die Viskosität der Reaktionslösung den gewünschten Wert erreicht hat, wird die weitere Umsetzung durch Zugabe einer Säure, z.B. Essigsäure oder Ameisensäure, gestoppt. Man er-
30 hält wäßrige Lösungen eines mit Epichlorhydrin vernetzten Polyamidoamins mit einer Viskosität von beispielsweise 50 bis 2000 mPas, vorzugsweise 60 bis 400 mPas (bestimmt in einem Brookfield-Viskosimeter bei 20°C, Spindel 2, 20 Umdrehungen pro Minute, Konzentration der wäßrigen Polymerlösung 12,5 Gew.-%).

35

Die kationischen Polymeren können sich z.B. von synthetischen und natürlichen kationischen Polymeren ableiten. Geeignete natürliche Polymere sind beispielsweise kationische Polysaccharide, kationische Stärke, kationische Amylose und Derivate davon,
40 kationisches Amylopektin und deren Derivate sowie kationische Guar-Derivate.

Zu den synthetischen kationischen Polymeren gehören beispielsweise Polyethylenimine. Sie werden z. B. durch Polymerisation von
45 Ethylenimin in wäßriger Lösung in Gegenwart von säureabspaltenden Verbindungen, Säuren oder Lewissäuren hergestellt. Polyethylenimine sind im Handel erhältlich, sie haben beispielsweise

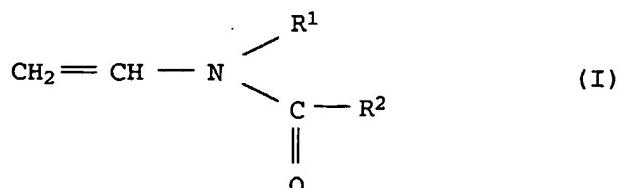
4

Molmassen von 200 bis 2 000 000, vorzugsweise von 200 bis 1 000 000. Besonders bevorzugt werden bei dem erfindungsgemäßen Verfahren Polyethylenimine mit Molmassen von 500 bis 800 000 eingesetzt.

5

Eine weitere Klasse von synthetischen kationischen Verbindungen sind Vinylamineinheiten enthaltende Polymerisate. Zu ihrer Herstellung geht man beispielsweise von offenkettigen N-Vinylcarbonsäureamiden der Formel

10



15

aus, in der R¹ und R² gleich oder verschieden sein können und für Wasserstoff und C₁- bis C₆-Alkyl stehen. Geeignete Monomere sind beispielsweise N-Vinylformamid (R¹=R²=H in Formel I) N-Vinyl-N-
 20 methylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinyl-N-methylacetamid, N-Vinyl-N-ethylacetamid, N-Vinyl-N-methylpropionamid und N-Vinyl-propionamid. Zur Herstellung der Polymerisate können die genannten Monomeren entweder allein, in Mischung untereinander oder zusammen mit anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren
 25 polymerisiert werden. Vorzugsweise geht man von Homo- oder Copolymerisaten des N-Vinylformamids aus.

Als monoethylenisch ungesättigte Monomere, die mit den N-Vinylcarbonsäureamiden copolymerisiert werden, kommen alle damit 30 copolymerisierbaren Verbindungen in Betracht. Beispiele hierfür sind Vinylester von gesättigten Carbonsäuren von 1 bis 6 Kohlenstoffatomen wie Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylpropionat und Vinylbutyrat. Weitere geeignete Comonomere sind ethylenisch ungesättigte C₃- bis C₆-Carbonsäuren, beispielsweise Acrylsäure, Meth- 35 acrylsäure, Maleinsäure, Crotonsäure, Itaconsäure und Vinylestersäure sowie deren Alkalimetall- und Erdalkalimetallsalze, Ester, Amide und Nitrile der genannten Carbonsäuren, beispielsweise Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat und Ethylmethacrylat. Weitere geeignete Carbonsäureester leiten sich von 40 Glykolen oder bzw. Polyalkylenglykolen ab, wobei jeweils nur eine OH-Gruppe verestert ist, z.B. Hydroxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxybutylacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Hydroxybutylmethacrylat sowie Acrylsäuremono- 45 ester von Polyalkylenglykolen einer Molmasse von 500 bis 10000. Weitere geeignete Comonomere sind Ester von ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren mit Aminoalkoholen wie beispielsweise Dimethylaminoethylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat.

Diethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminopropylacrylat, Dimethylaminopropylmethacrylat, Diethylaminopropylacrylat, Dimethylaminobutylacrylat und Diethylaminobutylacrylat. Die basischen Acrylate können in Form der freien Basen, 5 der Salze mit Mineralsäuren wie Salzsäure, Schwefelsäure oder Salpetersäure, der Salze mit organischen Säuren wie Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure oder der Sulfonsäuren oder in quaternierter Form eingesetzt werden. Geeignete Quaternierungsmittel sind beispielsweise Dimethylsulfat, Diethylsulfat, Methylchlorid, 10 Ethylchlorid oder Benzylchlorid.

Weitere geeignete Comonomere für die Monomeren der Formel I sind Amide ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren wie Acrylamid, Methacrylamid sowie N-Alkylmono- und Diamide von monoethylenisch 15 ungesättigten Carbonsäuren mit Alkylresten von 1 bis 6 C-Atomen, z.B. N-Methylacrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, N-Methylmethacrylamid, N-Ethylacrylamid, N-Propylacrylamid und tert. Butylacrylamid sowie basische (Meth)acrylamide, wie z.B. Dimethylaminoethylacrylamid, Dimethylaminoethylmethacrylamid, Diethylaminoethylacrylamid, Diethylaminoethylmethacrylamid, Dimethylamino-propylacrylamid, Diethylaminopropylacrylamid, Dimethylamino-propylmethacrylamid und Diethylaminopropylmethacrylamid. 20

Weiterhin sind als Comonomere für die Monomeren der Formel I geeignet N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, Acrylnitril, Methacrylnitril, N-Vinylimidazol sowie substituierte N-Vinylimidazole wie z.B. N-Vinyl-2-methylimidazol, N-Vinyl-4-methylimidazol, N-Vinyl-5-methylimidazol, N-Vinyl-2-ethylimidazol und N-Vinylimidazoline wie N-Vinylimidazolin, N-Vinyl-2-methylimidazolin und N-30 Vinyl-2-ethylimidazolin. N-Vinylimidazole und N-Vinylimidazoline werden außer in Form der freien Basen auch in mit Mineralsäuren oder organischen Säuren neutralisierter oder in quaternierter Form eingesetzt, wobei die Quaternierung vorzugsweise mit Dimethylsulfat, Diethylsulfat, Methylchlorid oder Benzylchlorid 35 vorgenommen wird. In Frage kommen auch Diallyldialkylammoniumhalogenide wie z.B. Diallyldimethylammoniumchloride.

Außerdem kommen als Comonomere für N-Vinylcarbinsäureamide Sulfo-gruppen enthaltende Monomere wie beispielsweise Vinylsulfonsäure, 40 Allylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, die Alkalimetall- oder Ammoniumsalze dieser Säuren oder Acrylsäure-3-sulfopropylester in Frage.

Die Copolymerisate enthalten beispielsweise

45

- 99 bis 1 mol-% N-Vinylcarbinsäureamide der Formel I und

6

- 1 bis 99 mol-% andere, damit copolymerisierbare mono-
ethylenisch ungesättigte Monomere

in einpolymerisierter Form.

5

Um Vinylamineinheiten enthaltende Polymerisate herzustellen, geht man vorzugsweise von Homopolymerisaten des N-Vinylformamids oder von Copolymerisaten aus, die durch Copolymerisieren von

10 - N-Vinylformamid mit

- Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylpropionat, Acrylnitril oder N-Vinylpyrrolidon

15 und anschließende Hydrolyse der Homo- oder der Copolymerisate unter Bildung von Vinylamineinheiten aus den einpolymerisierten N-Vinylformamideinheiten erhältlich sind, wobei der Hydrolysegrad z.B. 1 bis 100 mol-% beträgt. So erhält man z:b: Polyvinylamin durch vollständige Hydrolyse (Hydrolysegrad 100 mol-%) von Homo-
20 polymerisaten des N-Vinylformamids.

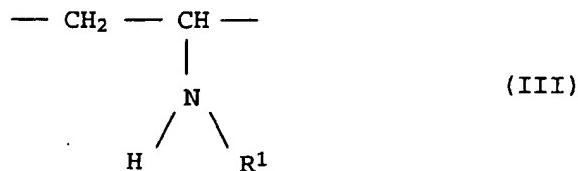
Die Hydrolyse der oben beschriebenen Polymerisate erfolgt nach bekannten Verfahren durch Einwirkung von Säuren, Basen oder Enzymen. Hierbei entstehen aus den einpolymerisierten Monomeren der
25 oben angegebenen Formel I durch Abspaltung der Gruppierung



30

wobei R^2 die dafür in Formel I angegebene Bedeutung hat, Polymerisate, die Vinylamineinheiten der Formel

35



40 enthalten, in der R^1 die in Formel I angegebene Bedeutung hat.

Die Homopolymerisate der N-Vinylcarbonsäureamide der Formel I und ihre Copolymerisate können zu 1 bis 100, vorteilhaft 5 bis 100, vorzugsweise 10 bis 100 mol-% hydrolysiert sein. In den meisten
45 Fällen beträgt der Hydrolysegrad der Homo- und Copolymerisate 20 bis 95 mol-%. Der Hydrolysegrad der Homopolymerisate ist gleichbedeutend mit dem Gehalt der Polymerisate an Vinylamineinheiten.

Bei Copolymerisaten, die z. B. Vinylester einpolymerisiert enthalten, kann neben der Hydrolyse der N-Vinylformamideinheiten eine Hydrolyse der Estergruppen unter Bildung von Vinylalkoholeinheiten eintreten. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn
5 man die Hydrolyse der Copolymerisate in Gegenwart von Natronlauge durchführt. Einpolymerisiertes Acrylnitril wird ebenfalls bei der Hydrolyse chemisch verändert. Hierbei entstehen beispielsweise Amidgruppen oder Carboxylgruppen. Die Vinylamineinheiten enthaltenden Polymerisate können gegebenenfalls bis zu 20 mol-%
10 Amidineinheiten enthalten, die z. B. durch intramolekulare Reaktion einer Aminogruppe mit einer benachbarten Amidgruppe z. B. von einpolymerisiertem N-Vinylformamid entsteht.

Zu den Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren gehören auch
15 hydrolysierte Ppropfpolymerisate von N-Vinylfomamid auf Polysacchariden, Polyalkylenglykolen und Polyvinylacetat. Die auf die Polymeren aufgeppropften N-Vinylformamideinheiten werden durch Hydrolyse unter Abspaltung von Formylgruppen in die entsprechenden Vinylamineinheiten enthaltenden Polymerisate überführt.
20 Vinylamineinheiten enthaltende Ppropfpolymerisate werden beispielsweise in US-A-5,334,287, US-A-6,048,945 und US-A-6,060,566 beschrieben.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die
25 kationischen Polymerisate in Form von salzfreien wäßrigen Lösungen oder in salzarmen wäßrigen Lösungen, die höchstens bis zu 5 Gew.-%, vorzugsweise höchstens bis zu 2 Gew.-% eines anorganischen Salzes enthalten, eingesetzt. Solche salzfreien bzw. salzarmen Lösungen sind beispielsweise durch Ultrafiltration oder
30 durch Ausfällen der Neutralsalze mit organischen Lösemitteln wie Aceton, Methylethylketon oder Alkoholen herstellbar.

Weitere geeignete kationische Polymere sind vernetzte Polyethylenimine, die beispielsweise durch Umsetzung von Polyethyleniminen mit Vernetzern wie Ethylendichlorid, Epichlorhydrin oder Bis(chlorhydrin)ethern von Polyalkylenoxiden mit 2 - 100 Ethylenoxideinheiten erhältlich sind.

Als kationische Polymere kommen außerdem wasserlösliche, mit
40 Ethylenimin gepropfte, vernetzte Polyamidoamine in Betracht. Kondensationsprodukte dieser Art sind beispielsweise nach der Lehre der DE-B-2 434 816 dadurch erhältlich, daß man Polyamidoamine mit Ethylenimin propft und die so erhältlichen mit Ethylenimin gepropften Polyamidoamine vernetzt. Als Vernetzer kommen
45 vorzugsweise α,ω -Bis(chlorhydrin)ether von Polyalkylenoxiden mit 2 bis 100 Alkylenoxid-Einheiten in Betracht. Die Polyalkylenoxide leiten sich vorzugsweise von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid

ab. Sie können aus Blockcopolymerisaten von Ethylenoxid und Propylenoxid gebildet werden. Produkte dieser Art sind im Handel erhältlich. Außerdem eignen sich als kationische Polymere Dicyandiamid-Formaldehyd-Harze, Kondensationsprodukte aus Dimethylamin 5 und Epichlorhydrin, Kondensationsprodukte aus Dimethylamin und Dichloralkanen wie Dichlorethan oder Dichlorpropan sowie Kondensationsprodukte aus Dichlorethan und Ammoniak. Reaktionsprodukte dieser Art sind beispielsweise aus der EP-A-0 411 400 und der DE-A-2 162 567 bekannt.

10

Eine weitere Gruppe von kationischen synthetischen Polymeren sind kationische Polyacrylamide, die beispielsweise durch Polymerisationen von Acrylamid oder Methacrylamid mit kationischen Monomeren wie Estern aus Acrylsäure oder Methacrylsäure und Aminoalkoholen, 15 z. B. Dimethylaminoethylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Diethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminopropylacrylat und Dimethylaminopropylmethacrylat erhältlich sind. Die genannten basischen Acrylate können in Form der freien Basen, in Form der Salze mit organischen oder anorganischen 20 Säuren oder in quaternierter Form bei der Copolymerisation eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendet man aus dieser Gruppe von Monomeren Dimethylaminoethylacrylat in Form des Methochlorids. Weitere geeignete basische Comonomere für Acrylamid und Methacrylamid sind beispielsweise Acrylamidopropyltrimethylammonium- 25 salze und Diallyldimethylammoniumhalogenide. Die obengenannten basischen Comonomeren können jedoch auch zu Homopolymerisaten verarbeitet und als kationische synthetische Polymere bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden.

30 Bevorzugt verwendete kationische Polymere sind

- Vinylamineinheiten enthaltende Polymerisate,
- Polyethylenimine,
- Polydiallyldimethylammoniumhalogenide,
- 35 - kationische Polyacrylamide
- Dicyandiamid-Formaldehyd-Kondensate.

Die Molmasse M_w der kationischen Polymeren beträgt mindestens 15.000 und liegt vorzugsweise in dem Bereich von 50.000 bis 40 10 Millionen. Die Molmasse M_w der kationischen Polymeren wird durch Lichtstreuung bestimmt. Die kationischen Polymeren haben z.B. eine Ladungsdichte von mindestens 1,5, vorzugsweise 4 bis 15 meq/g (gemessen bei pH 7).

45 Als Faserstoffe zur Herstellung der Pulpen kommen sämtliche dafür gebräuchlichen Qualitäten in Betracht, z. B. Holzstoff, gebleichter und ungebleichter Zellstoff sowie Papierstoffe aus allen Ein-

jahrespflanzen. Zu Holzstoff gehörten beispielsweise Holzschliff, thermomechanischer Stoff (TMP), chemothermomechanischer Stoff (CTMP), Druckschliff, Halbzellstoff, Hochausbeute-Zellstoff und Refiner Mechanical Pulp (RMP). Als Zellstoffe kommen beispielsweise Sulfat-, Sulfit und Natronzellstoffe in Betracht. Vorzugsweise verwendet man die ungebleichten Zellstoffe, die auch als ungebleichter Kraftzellstoff bezeichnet werden. Geeignete Einjahrespflanzen zur Herstellung von Papierstoffen sind beispielsweise Reis, Weizen, Zuckerrohr und Kenaf. Zur Herstellung der Pulpen wird auch Altpapier allein oder in Mischung mit anderen Fasern verwendet. Zu Altpapier gehört auch sogenannter gestrichener Ausschuß, der aufgrund des Gehalts an Bindemittel für Streich- und Druckfarben Anlaß für den White Pitch gibt. Anlaß zur Bildung von sogenannten Stickies geben die aus Haftetiketten und Briefumschlägen stammenden Kleber sowie Klebstoffe aus der Rückenleimung von Büchern sowie sogenannte Hotmelts. Die genannten Faserstoffe können allein oder in Mischung untereinander verwendet werden.

Die erfindungsgemäßen Naßfestaurüstungsmittel aus den Komponenten (a) und (b) enthalten beispielsweise 0,1 bis 20, vorzugsweise 0,2 bis 5 Gew.-% eines kationischen natürlichen und/oder synthetischen Polymeren. Die Naßfestmittel werden bei der Herstellung von Papier zum Papierstoff in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 4 Gew.-%, jeweils bezogen auf trockenen Faserstoff, dosiert. Die Komponenten (a) und (b) können jedoch auch getrennt voneinander in dem oben beschriebenen Verhältnis bei der Papierherstellung zum Papierstoff gegeben werden. So ist es beispielsweise möglich, dem Papierstoff zuerst die Komponente (a) zuzusetzen und dann die Komponente (b) beispielsweise kurz vor dem Stoffauflauf zu dosieren. Die Reihenfolge der Komponenten kann jedoch auch umgekehrt werden, ebenso können beide Komponenten gleichzeitig durch eine Zweistoffdüse oder durch zwei getrennt voneinander angeordnete Dosierstellen in den Papierstoff gegeben werden.

Während die Naßfestigkeit von Papier durch Erhöhung der zum Papierstoff dosierten Menge eines üblichen Naßfestaurüstungsmittels, z.B. ein mit Epichlorhydrin vernetztes Polyamidoamin gemäß Komponente (a), nicht über einen bestimmten Wert gesteigert werden kann, erhält man mit dem erfindungsgemäßen Naßfestaurüstungsmittel eine weitergehende Erhöhung der Naßfestigkeit des Papiers.

Die Prozentangaben in den Beispielen bedeuten Gewichtsprozent.
Die Naßreißlänge wurde nach DIN ISO 3781 nach einer Wasserlagerung von 15 Minuten bestimmt.

Beispiele

Als Stoffmodell diente ein Faserstoff mit einer Stoffdichte von 3,3 g/l aus 100 % gebleichtem Kiefersulfat vom Mahlgrad 32°SR und 5 einem pH-Wert von 7,1. Zu Proben dieses Faserstoffs dosierte man jeweils die in der Tabelle angegebenen Naßfestmittel und entwässerte die jeweils erhaltene Mischung auf einem Rapid-Köthen-Blattbildner. Das Flächengewicht der Papierblätter betrug jeweils 55 g/m². Die Papierblätter wurden 5 Minuten bei einer 10 Temperatur von 110°C gelagert. Danach bestimmte man die Naßreißeigenschaft der Blätter nach der oben angegebenen Methode. Die Einsatzstoffe und die damit erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle angegeben.

15 Naßfestmittel 1: handelsübliches wasserlösliches, mit Epichlorhydrin vernetztes Polyamidoamin (Luresin ® KNU), Polymerkonzentration 13,5 Gew.-%

Naßfestmittel 2: handelsübliches wasserlösliches, mit Epichlorhydrin vernetztes Polyamidoamin (Kymene ® G 3), 20 Polymerkonzentration 16 Gew.-%

PVAm: wässrige Lösung eines Polyvinylamins mit einer Molmasse Mw von 400 000 g/mol, Polymerkonzentration 11,8 Gew.-% 25

Naßreißlänge [m] bei Einsatz von Naßfestmittel 1, 2 oder PVAm

	Zugabe zum Papierstoff	Naßfestmittel 1	Naßfestmittel 2	PVAm
30	Vergleich 1 2 % HW ¹⁾	912 m	872 m	480 m
	Vergleich 2 5 % HW	1550 m	1492 m	1328 m
	Vergleich 3 10 % HW	2165 m	1935 m	1459 m
35	Beispiel 1 5 % HW + 2 % PVAm	2161 m	2094 m	-
	Beispiel 2 5 % HW + 2 % PVAm	2030 m	1972 m	-

1) HW = Handelsware

Patentansprüche

1. Naßfestausrüstungsmittel für Papier, dadurch gekennzeichnet,
5 daß sie Mischungen aus
 - (a) 1 bis 99,9 Gew.-% eines mit einem Epihalohydrin vernetzten Polyamidoamins und
 - (b) 0,1 bis 20 Gew.-% mindestens eines anderen kationischen
10 Polymersenthalten.
2. Naßfestausrüstungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekenn-
15 zeichnet, daß sie als Komponente (b) mindestens ein kationisches Polymer aus der Gruppe der
 - Vinylamineinheiten enthaltenden Polymerisate,
 - unvernetzten Polyethylenimine
 - vernetzten Polyethylenimine
 - Polydiallydimethylammoniumhalogenide
 - wasserlöslichen unvernetzten Polyamidoamine
 - kationischen Polyacrylamide und/oder
25 - Dicyandiamid-Formaldehyd-Kondensateenthalten.
3. Naßfestausrüstungsmittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch ge-
30 kennzeichnet, daß sie als
 - (a) ein mit Epichlorhydrin vernetztes Polyamidoamin und
 - (b) ein zu 1 bis 100 Mol-% hydrolysiertes Polyvinylformamid, ein Polyethylenimin und/oder ein Dicyandiamid-Formalde-
35 hyd-Kondensatenthalten.
4. Verfahren zur Herstellung von Papier durch Entwässern eines
40 Papierstoffs in Gegenwart eines Naßfestausrüstungsmittels, dadurch gekennzeichnet, daß man als Naßfestausrüstungsmittel Mischungen aus
 - (a) 1 bis 99,9 Gew.-% eines mit einem Epihalohydrin vernetzten Polyamidoamins und
45

12

(b) 0,1 bis 20 Gew.-% mindestens eines anderen kationischen Polymers

einsetzt.

5

5. Verfahren zur Herstellung von Papier nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man zum Papierstoff zunächst (a) ein mit Epihalohydrin vernetztes Polyamidoamin und anschließend (b) mindestens ein anderes kationisches Polymer dosiert, die Reihenfolge der Zugabe der Komponenten zum Papierstoff umkehrt 10 oder die Komponenten (a) und (b) gleichzeitig dosiert, wobei die Komponenten (a) : (b) jeweils im Gewichtsverhältnis 1 bis 99,9 zu 0,1 bis 20 eingesetzt werden.

15 6. Verwendung der Naßfestaurüstungsmittel nach den Ansprüchen 1 bis 3 bei der Herstellung von Papier als Zusatz zum Papierstoff vor der Blattbildung in Mengen von 0,1 bis 4 Gew.-%, bezogen auf trockenen Faserstoff.

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inten
al Application No
PCT/EP 02/05900

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
IPC 7 D21H17/72 D21H23/04 D21H23/76 //D21H21:20,17:55		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
IPC 7 D21H		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 98 36127 A (CYTEC TECH CORP) 20 August 1998 (1998-08-20) claims 11-21 ---	1,2,4-6
X	US 5 783 041 A (UNDERWOOD RICHARD T) 21 July 1998 (1998-07-21) the whole document ---	1,2,4-6
A		3
X	US 5 674 362 A (UNDERWOOD RICHARD T ET AL) 7 October 1997 (1997-10-07) the whole document ---	1,2,4-6
X	EP 0 548 960 A (HERCULES INC) 30 June 1993 (1993-06-30) page 5, line 2 - line 31; claims 19,20 ---	1,2,4-6
	-/-	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
<p>* Special categories of cited documents :</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the International filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the International search	Date of mailing of the International search report	
8 August 2002	19/08/2002	
Name and mailing address of the ISA	Authorized officer	
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Nestby, K	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter	Application No
PCT/EP 02/05900	

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 42 26 110 A (BAYER AG) 10 February 1994 (1994-02-10) page 14, line 38 - line 55; claim 10 ---	1, 4-6
X	US 5 466 337 A (DARLINGTON WILLIAM B ET AL) 14 November 1995 (1995-11-14) the whole document ---	1-6
X	US 5 695 609 A (DUVNAES TORE ANDERS ET AL) 9 December 1997 (1997-12-09) the whole document ---	4, 5
A	US 4 880 497 A (HARTMANN HEINRICH ET AL) 14 November 1989 (1989-11-14) cited in the application the whole document ---	3
A	US 2 926 154 A (KEIM GERALD I) 23 February 1960 (1960-02-23) cited in the application ---	
A	WO 98 32798 A (HERCULES INC) 30 July 1998 (1998-07-30) cited in the application ---	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inte	al Application No
PCT/EP 02/05900	

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO 9836127	A 20-08-1998		AU 6262898 A EP 0960237 A1 WO 9836127 A1	08-09-1998 01-12-1999 20-08-1998
US 5783041	A 21-07-1998		AU 2667297 A WO 9739189 A1	07-11-1997 23-10-1997
US 5674362	A 07-10-1997		AU 2269097 A WO 9730221 A1 ZA 9701229 A	02-09-1997 21-08-1997 25-08-1997
EP 0548960	A 30-06-1993		US 5338407 A US 5318669 A AT 163699 T AU 659902 B2 AU 3107293 A BR 9205156 A CA 2086030 A1 DE 69224604 D1 DE 69224604 T2 EP 0548960 A1 JP 3163188 B2 JP 6010296 A MX 9207537 A1 US 5502091 A US 5633300 A	16-08-1994 07-06-1994 15-03-1998 01-06-1995 24-06-1993 29-06-1993 24-06-1993 09-04-1998 18-06-1998 30-06-1993 08-05-2001 18-01-1994 01-06-1993 26-03-1996 27-05-1997
DE 4226110	A 10-02-1994		DE 4226110 A1 CA 2101879 A1 DE 59305310 D1 EP 0582166 A1 ES 2098602 T3 JP 3287660 B2 JP 6173196 A US 5503714 A US 5739249 A	10-02-1994 08-02-1994 13-03-1997 09-02-1994 01-05-1997 04-06-2002 21-06-1994 02-04-1996 14-04-1998
US 5466337	A 14-11-1995		US 5427652 A AU 1742995 A WO 9521297 A1 WO 9521298 A1	27-06-1995 21-08-1995 10-08-1995 10-08-1995
US 5695609	A 09-12-1997		AT 191524 T AU 3354193 A CA 2127992 A1 DE 69328311 D1 DE 69328311 T2 EP 0700473 A1 ES 2146609 T3 FI 943425 A WO 9314263 A1 JP 3138475 B2 JP 7502791 T PT 700473 T	15-04-2000 03-08-1993 22-07-1993 11-05-2000 10-08-2000 13-03-1996 16-08-2000 19-07-1994 22-07-1993 26-02-2001 23-03-1995 31-07-2000
US 4880497	A 14-11-1989		DE 3534273 A1 AT 85060 T AU 588918 B2	02-04-1987 15-02-1993 28-09-1989

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Interf	Application No
PCT/EP 02/05900	

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 4880497	A		AU 6311786 A CA 1287945 A1 DE 3687615 D1 EP 0216387 A2 FI 863755 A ,B, JP 7070232 A JP 6076450 B JP 62074902 A NO 863833 A ,B, US 4978427 A US 4774285 A	02-04-1987 20-08-1991 11-03-1993 01-04-1987 27-03-1987 14-03-1995 28-09-1994 06-04-1987 27-03-1987 18-12-1990 27-09-1988
US 2926154	A	23-02-1960	US 2926116 A US 3049469 A DE 1546369 A1 DE 1177824 B FR 1265829 A GB 865727 A NL 110447 C NL 231136 A US 3483077 A US 1476116 A	23-02-1960 14-08-1962 21-05-1970 07-07-1961 19-04-1961 09-12-1969 04-12-1923
WO 9832798	A	30-07-1998	US 5994449 A AU 724920 B2 AU 5931298 A EP 0912635 A1 WO 9832798 A1	30-11-1999 05-10-2000 18-08-1998 06-05-1999 30-07-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Interf	as Aktenzeichen
PCT/EP 02/05900	

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 D21H17/72 D21H23/04 D21H23/76 //D21H21:20,17:55		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 D21H		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENDE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 98 36127 A (CYTEC TECH CORP) 20. August 1998 (1998-08-20) Ansprüche 11-21 ---	1,2,4-6
X	US 5 783 041 A (UNDERWOOD RICHARD T) 21. Juli 1998 (1998-07-21) das ganze Dokument ---	1,2,4-6
A		3
X	US 5 674 362 A (UNDERWOOD RICHARD T ET AL) 7. Oktober 1997 (1997-10-07) das ganze Dokument ---	1,2,4-6
X	EP 0 548 960 A (HERCULES INC) 30. Juni 1993 (1993-06-30) Seite 5, Zeile 2 - Zeile 31; Ansprüche 19,20 ---	1,2,4-6
	-/-	
<input checked="" type="checkbox"/>	Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen: "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts	
8. August 2002	19/08/2002	
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Nestby, K	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern	is Aktenzeichen
PCT/EP 02/05900	

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 42 26 110 A (BAYER AG) 10. Februar 1994 (1994-02-10) Seite 14, Zeile 38 - Zeile 55; Anspruch 10 ---	1, 4-6
X	US 5 466 337 A (DARLINGTON WILLIAM B ET AL) 14. November 1995 (1995-11-14) das ganze Dokument ---	1-6
X	US 5 695 609 A (DUVNAES TORE ANDERS ET AL) 9. Dezember 1997 (1997-12-09) das ganze Dokument ---	4, 5
A	US 4 880 497 A (HARTMANN HEINRICH ET AL) 14. November 1989 (1989-11-14) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ---	3
A	US 2 926 154 A (KEIM GERALD I) 23. Februar 1960 (1960-02-23) in der Anmeldung erwähnt ---	
A	WO 98 32798 A (HERCULES INC) 30. Juli 1998 (1998-07-30) in der Anmeldung erwähnt ---	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern s Aktenzeichen

PCT/EP 02/05900

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9836127	A 20-08-1998	AU EP WO	6262898 A 0960237 A1 9836127 A1	08-09-1998 01-12-1999 20-08-1998
US 5783041	A 21-07-1998	AU WO	2667297 A 9739189 A1	07-11-1997 23-10-1997
US 5674362	A 07-10-1997	AU WO ZA	2269097 A 9730221 A1 9701229 A	02-09-1997 21-08-1997 25-08-1997
EP 0548960	A 30-06-1993	US US AT AU BR CA DE DE EP JP JP MX US US	5338407 A 5318669 A 163699 T 659902 B2 3107293 A 9205156 A 2086030 A1 69224604 D1 69224604 T2 0548960 A1 3163188 B2 6010296 A 9207537 A1 5502091 A 5633300 A	16-08-1994 07-06-1994 15-03-1998 01-06-1995 24-06-1993 29-06-1993 24-06-1993 09-04-1998 18-06-1998 30-06-1993 08-05-2001 18-01-1994 01-06-1993 26-03-1996 27-05-1997
DE 4226110	A 10-02-1994	DE CA DE EP ES JP JP US US	4226110 A1 2101879 A1 59305310 D1 0582166 A1 2098602 T3 3287660 B2 6173196 A 5503714 A 5739249 A	10-02-1994 08-02-1994 13-03-1997 09-02-1994 01-05-1997 04-06-2002 21-06-1994 02-04-1996 14-04-1998
US 5466337	A 14-11-1995	US AU WO WO	5427652 A 1742995 A 9521297 A1 9521298 A1	27-06-1995 21-08-1995 10-08-1995 10-08-1995
US 5695609	A 09-12-1997	AT AU CA DE DE EP ES FI WO JP JP PT	191524 T 3354193 A 2127992 A1 69328311 D1 69328311 T2 0700473 A1 2146609 T3 943425 A 9314263 A1 3138475 B2 7502791 T 700473 T	15-04-2000 03-08-1993 22-07-1993 11-05-2000 10-08-2000 13-03-1996 16-08-2000 19-07-1994 22-07-1993 26-02-2001 23-03-1995 31-07-2000
US 4880497	A 14-11-1989	DE AT AU	3534273 A1 85060 T 588918 B2	02-04-1987 15-02-1993 28-09-1989

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

		Intern Ref.	des Aktenzeichen	
		PCT/EP 02/05900		
Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung	
US 4880497	A	AU CA DE EP FI JP JP JP NO US US	6311786 A 1287945 A1 3687615 D1 0216387 A2 863755 A ,B, 7070232 A 6076450 B 62074902 A 863833 A ,B, 4978427 A 4774285 A	02-04-1987 20-08-1991 11-03-1993 01-04-1987 27-03-1987 14-03-1995 28-09-1994 06-04-1987 27-03-1987 18-12-1990 27-09-1988
US 2926154	A 23-02-1960	US US DE DE FR GB NL NL US US	2926116 A 3049469 A 1546369 A1 1177824 B 1265829 A 865727 A 110447 C 231136 A 3483077 A 1476116 A	23-02-1960 14-08-1962 21-05-1970 07-07-1961 19-04-1961 09-12-1969 04-12-1923
WO 9832798	A 30-07-1998	US AU AU EP WO	5994449 A 724920 B2 5931298 A 0912635 A1 9832798 A1	30-11-1999 05-10-2000 18-08-1998 06-05-1999 30-07-1998

